

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-104683

(43)Date of publication of application : 01.05.1991

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

(21)Application number : 01-243766

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.09.1989

(72)Inventor : MORI TAKAHIRO
HIKUMA MASAHIKO
SATO HIROSHI**(54) MATERIAL TO BE RECORDED****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve ink absorptivity, blocking resistance property and water resisting property by incorporating polyvinylpyrrolidone copolymer which is bridged with a covalent bond in an ink acceptor layer.

CONSTITUTION: An ink acceptor layer is constituted by incorporating polyvinylpyrrolidone copolymer which is bridged with a covalent bond. As a base material, any material can be used when it is a light transmitting base material. For example, polyester based resin and the like can be listed. The molecular weight of the polyvinylpyrrolidone copolymer used in the ink acceptor layer is 10,000 or more, preferably, 30,000 or more. When the molecular weight is less than 10,000, the strength of the copolymer bridged material is decreased even if bridging is performed. Especially, the strength is extremely decreased in a wetting state. Therefore blocking resistance is impaired when a large amount of ink is imparted. As a method for satisfying the blocking resistance property and water resisting property, it is desirable to form copolymer with the vinylpyrrolidone and other monomer. As a preferable copolymer ratio, it is preferable that the polymer ratio of vinylpyrrolidone monomer : other monomer is 60:40-90:1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-104683

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)5月1日

B 41 M 5/00

B

8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑭発明の名称 被記録材

⑰特 願 平1-243766

⑱出 願 平1(1989)9月19日

⑲発 明 者 森 隆 弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
 ⑲発 明 者 日 隈 昌 彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
 ⑲発 明 者 佐 藤 博 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
 ⑲出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ⑲代 理 人 弁理士 丸島 儀一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

被記録材

2. 特許請求の範囲

(1) 基材と該基材上に設けたインク受容層を有する被記録材において、前記インク受容層中に共有結合によって架橋されたポリビニルピロリドン共重合体を含有することを特徴とする被記録材。

(2) インク受容層中にビニルピロリドンのモノマー単位が40重量%以上含有される請求項(1)に記載の被記録材。

(3) 基材と該基材上に設けたインク受容層を有する被記録材において、前記インク受容層中に共有結合によって架橋されたポリビニルピロリドン共重合体と水不溶性の低分子量化合物を含有することを特徴とする被記録材。

(4) 前記低分子量化合物がソルビトールとベンズアルデヒドとの縮合生成物である請求項(3)に記載の被記録材。

(5) インク受容層中に4級アンモニウム塩を有する樹脂を含有する請求項(3)に記載の被記録材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高密度でフルカラー画像を形成する場合のように、被記録材に単位面積当たりに多量のインクが付与される記録に際してもインク吸収性、耐ブロッキング性及び耐水性に優れた被記録材に関する。

更に本発明は高湿下での使用においてもインク吸収性に優れ、かつ高湿下での保存に対しても安定な画像を得ることができ、また透光性に優れた被記録材に関する。

〔従来の技術〕

インクジェット記録方法は、騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字の行える記録方法として注目されている。

このインクジェット記録方法に使用される被記録材としては、従来、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される基材上に多孔性インク受容層

を設けてなる被記録材、OHP用の透光性被記録材が使用されてきた。

近年、記録の高速化、多色化等、インクジェット記録装置の性能の向上に伴い、被記録材に対してもより高度で広範な特性が要求されつつある。

特に、インクジェット用の透光性被記録材としては、

- 1) 透光性に優れていること、
 - 2) インクの吸収性に優れること、
 - 3) 耐ブロッキング性に優れること、
 - 4) 耐水性に優れること、
 - 5) 高温下でのインクの吸収性に優れること、
 - 6) 高温下での画像が安定でにじみがないこと、
- 等の基本的諸要求を同時に満足させる必要がある。

特に耐ブロッキング性は、複数のインク吐出口(ノズル)を持つ記録ヘッドを用いた場合や、多色のインクによるフルカラー画像を形成する場合のように、同時に多量のインクが被記録材に打込まれるときに顕著に現われる。すなわち、多量のインクを吸収したインク受容層の樹脂がインクによ

れていないのが実情である。

たとえば特開昭60-132785号公報にはポリビニルピロリドン及びゼラチンもしくはポリビニルアルコールの混合物から成る被記録材が開示されているが、ポリビニルピロリドンがインク受容層に25~75%含有していることが好ましい領域とされている。

上記の従来例の材料を用いた被記録材は、インク吸収性が優れている反面、多量のインクを用いる記録方法では記録部分の耐ブロッキング性に欠け、記録後の被記録材を積層していくと、剥離できなくなったり、剥離に大きい力を要する問題があった。

さらに記録部に水滴が付着した際に記録部分の染料が流れ出し、記録物の判別が困難になるという耐水性の点でも満足するものではなかった。

また記録後の被記録材を高湿下で保存しておく、印字部分がインク受容層の吸収した水分によって拡散し、印字部分の染料がにじみ、記録物が判別しづらくなるという高湿下での画像の安定

り膨潤、溶解し、粘着性が発現し、紙、プラスチックフィルムなどに粘着する現象が生じる。あるいは、インクを吸収した被記録材が高温高湿下に保存される場合も同じ現象が生じる。これは環境下の水分を記録部分の樹脂が吸収し、溶解し、粘着性をさらに発現する結果である。この現象をブロッキング現象と呼び、被記録材がたとえ多量のインクが付与されてもブロッキングしない特性を耐ブロッキング性と言う。

また耐水性は、記録後の被記録材に水滴が付着した時にインク受容層の樹脂あるいは染料が溶解し、流れ出すことがない特性を言う。

特に水系インクを好んで用いるインクジェット記録の被記録材に求められる重要特性の1つである。

最後に、高温下で画像がにじまないことが好ましい。画像が著しくにじむと記録された文字等が判別できなくなるという問題が生じる。

従来、上述の機能を満足すべく諸々の検討がなされ、ある程度の成果を上げているものの、これらの要求性能を全て満たした被記録材は未だ知ら

性にも問題があった。

これらの問題点を解決するために、例えば特開昭61-188181号公報では、塩基性ポリマーと酸性ポリマーとの混合物を使用することが開示され、主にポリビニルピロリドンと酸性ポリマーの混合物がイオンの結合し、耐水性を実現し、しかもインク吸収性に優れた被記録材を提供している。

しかしながら、一般に記録に用いる水系インク中に含有されるグリコール、アルコールに対してイオン結合が弱く、高温下での印字部分の耐ブロッキング性に欠ける問題は依然改良されないままである。

従って、高温下での印字部分の耐ブロッキング性を改良するためより多くのイオン結合を形成すべく、酸性ポリマーを増量していくと、初期のインク吸収性が低下する問題が生じる。この現象は、特に水系インク中に存在するグリコール、アルコールが少量である速乾性のインクを多量に使用する際によく確認される。

以上の如く、多量のインクを用いる記録に際し

て、インク吸収性、耐ブロッキング性、耐水性に優れた被記録材は未だ現状では得られていない。

更に上記特性をすべて満足しながら高温下において上記のインク吸収性を満たし、かつ高温下での保存に対しても安定な画像を得ることができる被記録材も現状では得られていないのが実情である。

(発明が解決しようとする問題点)

そこで本発明の目的は高密度で多量のインクを用いる記録に際しても、インク吸収性、耐ブロッキング性、耐水性に優れた被記録材を提供することにある。

又、本発明の目的は高温下での使用においても前述したインク吸収性に優れ、かつ高温下での保存に対しても安定な画像を得ることができ、また透光性に優れた被記録材を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記の目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は基材と該基材上に設けたインク受容層とを有する被記録材において、前記インク

受容層中に共有結合によって架橋されたポリビニルピロリドン共重合体を含むことを特徴とする被記録材である。

又本発明は、基材と該基材上に設けたインク受容層を有する被記録材において、前記インク受容層中に共有結合によって架橋されたポリビニルピロリドン共重合体と水不溶性の低分子量化合物を含むことを特徴とする被記録材である。

(作用)

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の被記録材は基材とインク受容層からなり、インク受容層が共有結合によって架橋されたポリビニルピロリドン共重合体を含むし、構成される。

本発明で用いる基材としては、透光性の基材であればいずれも使用でき、例えばポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂等のフィルムもしくは板、ガラス板等が挙げられる。

次に、本発明に係るインク受容層に用いるポリビニルピロリドン共重合体は分子量が10,000以上、好ましくは30,000以上である。分子量が10,000未満では後に述べる架橋を行っても、ポリビニルピロリドン共重合体架橋物の強度が低下する。特に湿潤時著しく強度が低下するため、多量のインクを付与した場合、耐ブロッキング性が損われる欠点がある。

本発明で用いられるポリビニルピロリドン共重合体とは、100%のホモポリマーであっても別のモノマーが少量共重合されたポリマーであってもよい。

耐ブロッキング性および耐水性を満たす1つの方法として本発明ではビニルピロリドンと別のモノマーとを共重合することが望ましい。

好ましい共重合比率としては、ビニルピロリドンモノマー：別のモノマーの重量比が60：40～99：1が好ましい。

ビニルピロリドンが共重合体中に60%未満の含有率では、ポリビニルピロリドン本来の優れたイ

ンク吸収性を期待することができなくなる。

一方、ビニルピロリドンが共重合体中に99%より多く含有している場合は、ポリビニルピロリドンの特性に類似しており、共重合体にする効果が極めて小さくなると考えられる。

ビニルピロリドンと共重合できるモノマーとしてはスチレン、酢酸ビニル、ビニルトルエン、4-ビニル-1-シクロヘキサン、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸iso-ブチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸iso-ブチル、メタクリル酸メチルといった疎水性のモノマーが挙げられる。これらの疎水性モノマーを共重合することによって耐ブロッキング性もしくは耐水性が得られる。

一方、アリルアルコール、クロトン酸、フマル酸、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、

メタクリル酸、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノメチルといった極性基含有モノマーを用いることができる。これらの極性基含有モノマーを共重合することによって、耐ブロッキング性もしくはインク吸収性を改良できる。

さらには(1, 1, 1-トリメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド)クロライド等の4級アンモニウム塩を有する電解質のモノマーとも共重合が可能である。

共重合の方法としては、懸状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等適宜選択することができる。

次にポリビニルピロリドンの共有結合による架橋の方法について説明する。

大別すると以下の4つである。

- i) 酸素による架橋
- ii) アルカリ性化合物による架橋
- iii) 有機過酸化物による架橋
- iv) 共重合された反応性モノマーによる架橋

まず酸素による架橋方法として、ポリビニル

リビニルピロリドン共重合体に対して0.1~10%添加し、80℃以上で加熱すると架橋する。

架橋効率を上げるため架橋助剤を併用することができる。例えば硫酸、メタフエニレンビスマレイミド、キノンジオキシム、1, 2-ポリブタジエン、トリアリルシアヌラート、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパン、トリメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリアリルイソシアヌラートなどである。

添加量としてはポリビニルピロリドン共重合体に対して1~20%が好ましい。

架橋助剤が1%未満の場合、架橋助剤の効果が小さく反応の効率が低くなり、架橋反応は遅くなる。一方、20%より多い添加量の場合はポリビニルピロリドン共重合体の架橋の他に架橋助剤同志の架橋が支配的となり、インク受容層の見掛けの架橋密度が大きくなり、インクに対する親和性に欠け、インク吸収性が著しく低下するという欠点が生じる。

ピロリドン共重合体を含むインク受容層を150℃以上、30分間空気中で加熱することによって、ポリビニルピロリドン共重合体は架橋される。より好ましい条件としては160℃以上で30分間以上で加熱することである。

次にアルカリ性化合物による架橋方法では、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、ペルオクソ硫酸塩などのアルカリ性化合物を少量添加し、90℃以上に加熱するとポリビニルピロリドン共重合体は架橋される。反応時間はアルカリ性化合物の種類、量、反応温度によって異なるが、30分間で架橋が充分進行している。

次に有機過酸化物による架橋について説明する。基本的にはi) 酸素による架橋反応と類似しているが、反応条件、反応時間を溫和にできる架橋方法である。2, 4-ジクロロベンゾイルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(1-ブチルペルオキシジイソプロピル)ベンゼン、1-ブチルペルオキシド、ジ-1-ブチルペルオキシドといった有機過酸化物をポ

最後に共重合された反応性モノマーによって、ポリビニルピロリドン共重合体を架橋することも可能である。

反応性モノマーとしては、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有するモノマーをビニルピロリドンと共重合し、無水フタル酸、シユウ酸、エチレンジアミン、トリエチレン、テトラミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどの硬化剤によってポリビニルピロリドン共重合体を架橋することができる。

あるいは、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート、アリルアルコール等の水酸基を有するモノマーをビニルピロリドンと共重合し、ポリグリセロール、ポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物もしくはトリレンジイソシアナート、メタフエニレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等のジイソシアナート化合物

によってもポリビニルピロリドン共重合体を架橋することができる。

さらに、前記イソシアナート化合物の水分に対する経時安定性を改良するため、フェノール、アルキルフェノール、次亜硫酸ソーダ等によってブロッティングされたイソシアナート化合物によってもポリビニルピロリドン共重合体を架橋することができる。

ビニルピロリドンとアクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸を有するモノマーを共重合することによっても架橋が可能である硬化剤としては、前述した多官能のエポキシ化合物、イソシアナート化合物が挙げられる。

これらの共重合された反応性モノマーによる架橋方法においては、ビニルピロリドン：反応性モノマーの比率は重量比で60：40～99：1が好ましい。

反応性モノマーがポリビニルピロリドン共重合体の1%未満では架橋点が少なく、湿润時のインク受容層の強度が不足し、耐ブロッティング性が低下

する。

逆に40%より多くの反応性モノマーが共重合された場合には、耐ブロッティング性に優れる反面、インクに対する親和性、膨潤性が低下し、インク吸収性が著しく低下する問題が生じる。

本発明に用いるビニルピロリドンの量はモノマー成分がインク受容層中に40重量%以上含まれることが好ましい。40重量%未満であると、ポリビニルピロリドン本来のインク吸収性が期待できず、インク吸収性が低下する。

次に、本発明ではポリビニルピロリドン共重合体と、水不溶性の低分子量化合物を併用することによってインク吸収性、耐ブロッティング性にさらに優れた被記録材を得ることができる。水不溶性とは一般に室温(20～30℃)下の水100重量部に対して1重量部以下の溶解度を有することを言う。

低分子量の明確な定義はないが、一般には分子量5,000未満が好ましい。

本発明で用いられる材料として、ソルビトールとベンズアルデヒドとの縮合生成物、とりわけ2分

子ベンズアルデヒドが付加した生成物が好ましい。また、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ビスフェノールA、水添化ビスフェノールA、ソルビトールとアルキル基含有アルデヒドとの縮合生成物、ソルビトールと芳香族アルデヒドとの縮合生成物等が挙げられる。

特にソルビトールと2分子のベンズアルデヒドが縮合した生成物が好ましい。この縮合生成物はジベンジリデンソルビトールと呼ばれ、化学的に中性の化合物であり、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶剤には溶解性(20重量%程度)を示すが、大多数の溶剤、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ピリジン、等には溶解性が小さく、加熱溶解後冷却すると溶液はゲル化する性質がある。本発明では、

上記縮合生成物の有するこのゲル化力(液体をゲル化又は固形化する能力)により、インクジェット記録を行った際の記録液中に含まれる多価アルコール等の低揮発性溶剤の流動性を抑制することにより記録液の定着を実施するものである。

以上これらの疎水性の低分子量化合物の添加量としてはインク受容層中に1～60重量%が好ましい。添加量が1重量%未満の場合、インク吸収性は満足するものの、耐ブロッティング性が低下し、逆に60重量%より多い添加量では疎水性に富みインク吸収性が低下するという問題が生じる。

本発明の被記録材の耐水性を満たすために4級アンモニウム塩を有する樹脂が含有されていることが好ましい。

上記樹脂としては、カチオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性セルロース、カチオン変性ポリビニルピリジン、カチオン変性ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂が挙げられる。4級アンモニウム塩を樹脂中に導入する方法としては((1, 1, 1-トリメチル-3-ジメチルアミノプロピル)

アクリルアミド)クロライド、((1, 1, 1-トリメチルーアミノプロピル)アクリルアミド)クロライド等のモノマーを共重合する方法と水酸基もしくはカルボキシル基を有する樹脂に3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等の化合物やトリメチルプロピルグリシジルエーテルの塩化物等のエポキシ化合物を付加する方法がある。

あるいは、前記ポリビニルピロリドン共重合体を重合時にトリメチルプロピルアクリレートの塩化物等を添加することによっても被記録材のインク受容層に4級アンモニウム塩を導入することが可能である。

さらには、前記ポリビニルピロリドン共重合体を塩化メチルと反応し、ビニルピロリドンの一部に直接4級アンモニウム塩を導入することもできる。

本発明に用いられる4級アンモニウム塩の量としてはインク受容層100gに対して、0.01モルから0.5モルが好ましい。

0.01モルより4級アンモニウム塩が少ないと多

エチレンオキサイド、ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の合成樹脂。

上記インク受容層の厚さは、乾燥膜厚で1~100 μ m、好ましくは1~50 μ m、より好ましくは2~30 μ mの範囲になるように塗工することが必要である。

本発明では、更に、インク受容層の強度補強および/または基材との密着性を改善するために、必要に応じて、SBRラテックス、NBRラテックス、ポリビニルホルマール、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂、アルキド樹脂等の樹脂を併用してもよい。

また、インク受容層のインク吸収性を高めるために、透光性を妨げない程度にインク受容層中に各種の充填剤、例えば、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、アルミナ、酸化亜鉛、リトポン、サチンホワイト等の充填剤をインク受容層中に分散させるこ

と、インクに含有する染料を固着することができず、耐水性が不足する。

一方0.5モルよりも4級アンモニウム塩が多いと耐水性が満足できる反面、親水性に富むインク受容層となり、高温下での耐ブロッキング性が低下するという問題が生じてくる。

本発明で用いる他のインク受容層の成分としては、水性インクを吸収し、インク中の染料を定着することができる材料であればいずれの材料でも良いが、インクが水系であることから、少なくとも親水性樹脂(バインダー)であることが必要である。

このような親水性樹脂としては、例えばアルブミン、ゼラチン、カゼイン、デンプン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリアクリル酸ソーダ、ポリ

ともできる。

更に、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の界面活性剤をインク受容層に包含させて、記録時のインクのドット径をコントロールしたりインク吸収速度を速めたり、印字部のベタツキを更に改善することも有効である。

このようなインク受容層を形成する方法としては、上記樹脂あるいは他のポリマーや添加剤との混合物を適当な溶剤に溶解または分散させて塗工液を調製し、該塗工液を、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、スプレーコーティング法、エアナイフコーティング法等の公知の方法により透光性基材上に塗工し、その後速やかに乾燥させる方法が好ましい。

以上のようにして形成される態様の被記録材は、十分な透光性を有している透光性被記録材である。

更に、本発明においては、以上の如き各種の態様の被記録材において、その記録面に有機または無機の微細な粉体を、約0.01~約1.0g/mlの割合で付与することによって、得られる被記録材の

耐指紋性等を更に向上させることができる。

以上、本発明の被記録材の代表的な態様を例示して本発明を説明したが、勿論本発明の被記録材はこれらの態様に限定されるものではない。尚、いずれの態様の場合においても、インク受容層には、分散剤、蛍光染料、pH調節剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤等の公知の各種添加剤を包含させることができる。

なお、本発明の被記録材は必ずしも無色である必要はなく、着色された被記録材であってもよい。

以上の如き、本発明の被記録材は単位面積あたりに多量のインクを付与する記録に際してもインク吸収性、耐ブロッキング性、耐水性に優れた被記録材に関する。

更に本発明は高温下での使用においても、安定な画像を得ることができる。

また、透光性に優れた被記録材が得ることができる。

また、本発明では従来のインクジェット用被記録材では見られなかった表面光沢の優れたものを

提供することも可能であり、また、スライドやOHP等の光学機器により記録画像をスクリーン等への投影により観察に用いるもの、カラー印刷のポジ版を作成する際の色分解版、あるいは液晶等のカラーディスプレイに用いるCMF等、従来の表面画像観察用以外の用途に適用することができる。

以下、実施例に従って本発明を更に詳細に説明する。なお、文中、部または%とあるのは特に断わりの無い限り重量基準である。

実施例および比較例の各々の被記録材に対して下記組成のイエロー、シアン、マゼンタ、ブラックのインクを用いてインクの発泡によりインクを吐出させるバブルジェット記録ヘッド（吐出ドロツブレット体積30pℓ、記録密度16pel、最大インク付与量7.4nl/m㎡・色、最大色重ね数3色、吐出周波数2KHz）を有する記録装置を使用してインクジェット記録を実施した。

イエローインク（組成）

C.I.アシッドイエロー23	3重量%
ジエチレングリコール	20重量%

水 77重量%
シアンインク（組成）

C.I.ダイレクトブルー86	3重量%
ジエチレングリコール	20重量%

水 77重量%
マゼンタインク（組成）

C.I.アシッドレッド35	3重量%
ジエチレングリコール	20重量%

水 77重量%
ブラックインク（組成）

C.I.ダイレクトブラック19	3重量%
ジエチレングリコール	20重量%

水 77重量%

第1表における各評価項目の測定は下記の方法に従った。

(1) 架橋体か否かはDMFをスポイトで1滴インク受容層にたらし、インク受容層の溶解を観察した。溶解したものを×、しなかったものを○とした。

(2) インク定着性は23℃/50%RH環境下にて

イエロー、マゼンタ、シアンの3色のフルドットを記録実施し、5分間23℃/50%RH環境下に静置した後、コピー用紙（キヤノンNPドライ）にインクが転写するか否かを判断した。

インクが全く転写しない場合を○、付着する場合を×、その中間を△とした。

(3) 耐ブロッキング性はイエロー、マゼンタ、シアンの3色フルドットを記録実施し、1日間23℃/50%RH環境下に静置した後、インク受容層にポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製商品名ルミラーT 100μm）を積層し、35℃/90%RH下で10g/cm²の圧力を加え一日放置した。

インク受容層とポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離が可能なるものを○とし、不可能なるものを×とし、剥離の際に、インク受容層の破断が生じるものや大きい剥離力の必要なものには△とした。

(4) 耐水性はブラックのフルドットを記録実施し、23℃/50%RH環境下に静置した後、20℃の流

水に5分間浸せし、乾燥後のブラックのフルドットの残留画像を見て判断した。ブラックの記録部分の光学濃度に変化せず、周辺に染料のにじみのないものを○とし、ブラックの光学濃度が低下したものを×とし、ブラックの光学濃度が低下しないものの周辺に染料のにじみが確認できるものを△とした。

(5) 高温保存後の染料にじみは、マゼンタインクでアルファベットを記録実施し、1日間23℃/50%RH環境下に静置した後、35℃/90%RH下で1日放置した。

アルファベットがにじまないものを○とし、判別できないものを×とし、判別できるものの周辺にマゼンタ染料のにじみが確認されるものを△とした。

(6) 高温下でのインク吸収性は、35℃/90%RHで記録実施した他は、(2)と同様の操作、評価を行なった。

(7) 実画像の再現評価は、前記バルブジェット記録ヘッドを用い、風景画を記録し、反射型のO.H.

Pを使って2mの距離から観察した。

入力した実画像を忠実に再現したものを○として細線等を再現できないものを×として、その中間のものを△とした。

実施例1

ポリビニルピロリドン(GAF社製 PVP K-90 平均分子量120万)4.5部とジベンジリデンソルビトール(新日本理化製 商品名ゲルオールD)4.5部とカチオンポリマー(総研化学 4級アンモニウム塩含有アクリル樹脂 商品名PQ-10)1部をDMF90部に溶解した。このポリマー溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ社製 ルミラーT 100μm)に塗布し、120℃で3分予備乾燥した後、170℃で30分間空気中で加熱した。加熱後の膜厚が10μmの塗膜を形成して本発明の被記録材を得た。

参考例1(ポリビニルピロリドン共重合体の合成)

3口フラスコにビニルピロリドン8部とスチレン2部とDMF5部およびアゾビスイソブチロニトリル0.05部を入れて攪拌し、均質化した。

100℃に保ったまま15時間攪拌し重合を行った。

実施例3

参考例2で得た共重合体7部とジベンジリデンソルビトール2部、トリアリルイソシアヌレート1部とジクミルベルオキシド0.3部をDMF90部に溶解した。このポリマー溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラーT-100)に塗布し、100℃で30分間乾燥した。

膜厚が10μmの塗膜を形成して本発明の被記録材を得た。

参考例3(ポリビニルピロリドン共重合体の合成)

3口フラスコにビニルピロリドン5部、グリシジルメタクリレート1.42部とアゾビスイソブチロニトリル0.033部とDMF4部を加えて攪拌し均質化した。

次いでN₂ガスを導入して1時間バブルした後80℃に昇温した。1時間後、3時間後にDMFを2部ずつ追加し、80℃に保ったまま20時間攪拌し重合を行った。

次いでN₂ガスを導入して1時間バブルした後80℃に昇温した。1時間後にDMF5部を追加し、80℃に保ったまま20時間攪拌し重合を行った。

実施例2

参考例1で得た共重合体7部とジベンジリデンソルビトール(新日本理化製 商品名ゲルオールD)2部、カチオンポリマー(商品名PQ-10)1部と水酸化リチウム0.1部を水30部およびDMF60部に溶解した。このポリマー溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラーT-100)に塗布し、120℃で30分間乾燥した。

膜厚が10μmの塗膜を形成して本発明の被記録材を得た。

参考例2(ポリビニルピロリドン共重合体の合成)

3口フラスコにビニルピロリドン8.5部と(1,1,1-トリメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド)クロライド1.6部と水5部を入れて攪拌し均質化した。

次いでN₂ガスを導入して1時間バブルした後100℃に昇温した。4時間後に水5部を追加し、

実施例 4

参考例 3 で得た共重合体 6.42 部と 1, 3-2, 4-ジベンジリデンソルビトール 3.58 部と 1, 3, 5-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール 0.1 を DMF 90 部に溶解した。

このポリマー溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラー T-100)に塗布し、150℃で 30 分間乾燥した。

膜厚が 10 μm の塗膜を形成して本発明の被記録材を得た。

実施例 5

実施例 1 においてカチオン・ポリマーを除いた他は全て同様の操作を行なった。

実施例 6

実施例 4 においてジベンジリデンソルビトールを除いた他は全て同様の操作を行なった。

実施例 7

実施例 2 においてはジベンジリデンソルビトール 2 部の代りに 3.9-ビス(1.1-ジメチル-2-ヒ

ドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン(三菱瓦斯化学製 商品名スピログリコール)2部を用いた他は全て同様の操作を行なった。

参考例 4 (ポリビニルピロリドン共重体の合成)

3口フラスコにビニルピロリドン 5 部と 2-ヒドロキシメタクリレート 5 部と DMF 5 部とアゾビスイソブチロニトリル 0.05 部を入れて攪拌し均質化した。

次いで N₂ ガスを導入して 1 時間バブルした後 80℃に昇温した。2 時間後に DMF 5 部を追加し、80℃に保ったまま 20 時間攪拌し重合を行なった。

実施例 8

参考例 4 で得た共重合体 10 部を DMF 90 部に溶解した。

以下全て実施例 1 と同様の操作を行なった。

実施例 9

ポリビニルピロリドン 3.5 部とジベンジリデンソルビトール 5 部とカチオンポリマー(PQ-10) 1.5 部を DMF 90 部に溶解した。

以下全て実施例 1 と同様の操作を行なった。

比較例 1

ポリビニルピロリドン 5 部(PVP K-90)と 88% 部分ケン化ポリビニルアルコール(クラレ社製 商品名 PVA 217 重合度 1700) 5 部を水 90 部に溶解した。

以下実施例 2 に従って被記録材を得た。

比較例 2

ポリビニルピロリドン(PVP K-90) 6 部とスチレンアクリル酸(日本触媒社製 商品名オキシラック SH-2100) 2 部とカチオンポリマー(総研化学 PQ-10) 2 部を DMF 90 部に溶解した。以下実施例 2 に従って被記録材を得た。



		実 施 例									比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
インク受容層中の ビニルピロリドンの量 (wt%)		45	55	58	50	50	78	55	50	35	50	60
評 価 項 目	架 構 物	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	インク吸収性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	△	△	○	○	×	×
	耐 水 性	○	○	○	○	△	○	○	△	○	×	○
	高温保存後の染料にじみ	○	○	○	○	△	○	○	△	○	△	○
	高温下でのインク吸収性	○	○	○	○	○	△	○	○	△	△	△
	実画像の再現	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○